

CLIPPEDIMAGE= JP408269726A

PAT-NO: JP408269726A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08269726 A

TITLE: ELECTROLESS NICKEL PLATING SOLUTION AND PLATING METHOD

PUBN-DATE: October 15, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UCHIDA, HIROKI

KISO, MASAYUKI

NAKAMURA, TAKAYUKI

SHENIZU, KOICHIRO

DEN, ENUN

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

C UYEMURA & CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07097780

APPL-DATE: March 30, 1995

INT-CL (IPC): C23C018/34; C23C018/36; H05K003/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an electroless nickel plating solution excellent in fine pattern property by adding a compound having S-S sulfur bond into an electroless nickel plating solution containing a water-soluble nickel salt, a reducing agent and a complexing agent.

CONSTITUTION: The compound having S-S sulfur bond is added into the electroless nickel plating solution containing the water-soluble nickel salt, the reducing agent and the complexing agent. As the nickel salt, nickel sulfate, nickel chloride or the like is used and the quantity to be used is preferably 0.01-1mol/l. As the reducing agent, hypophosphorous acid is preferably used by 0.01-1mol/l. As the complexing agent, malic acid or the like is preferably used by 0.01-2mol/l. As the compound having S-S sulfur bond, thiosulfate, dithionite, polythionate, dithionite is preferable and the quantity to be added is suitably 0.01-100mg/l.

COPYRIGHT: (C)1996, JPO

DID:

JP 08269726 A

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS
 AN 1937:20821 CAPLUS
 DN 126:63781
 TI Solution for electroless coating of fine nickel patterns
 IN Uchida, Hiroki; Kiso, Masayuki; Nakamura, Takayuki; Shimizu, Koichiro;
 Den, Enyu
 PA Uemura Kogyo Kk, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKKXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 PAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08269726	A2	19961015	JP 1995-97780	19950330

=> d all

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS
 AN 1937:20821 CAPLUS
 DN 126:63781
 TI Solution for electroless coating of fine nickel patterns
 IN Uchida, Hiroki; Kiso, Masayuki; Nakamura, Takayuki; Shimizu, Koichiro;
 Den, Enyu
 PA Uemura Kogyo Kk, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKKXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC C23C018-34
 ICS C23C018-36
 ICA H05K003-24
 CC 56-6 (Nonferrous Metals and Alloys)
 Section cross-reference(s): 77

PAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08269726	A2	19961015	JP 1995-97780	19950330
AB	The title soln. contains a water-sol. Ni salt, a reducing agent, a complexing agent and addnl. a compd. having S-S bonds, esp. a thiosulfate, a dithionate, a dithionite, and a polythionate. The patterns are obtained by dipping substrates in the soln. The soln. is suitable for the manuf. of electronic devices.				
ST	sulfur bond additive electroless plating nickel; thiosulfate electroless coating nickel; dithionate electroless coating nickel; dithionite electroless coating nickel; polythionate electroless coating nickel				
IT	Electric apparatus Electroless plating (soln. for electroless coating of fine nickel patterns in manuf. of) Sulfur acids RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (thionic acids, poly-, salts; in soln. for electroless coating of fine nickel patterns)				
IT	7631-94-9, Sodium dithionate 7772-98-0, Sodium thiosulfate 7775-14-6, Sodium dithionite 13886-28-7, Thiosulfuric acids, salts 14970-71-9, Dithionic acid, salts 15935-26-9, Dithionous acid, salts RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (in soln. for electroless coating of fine nickel patterns)				
IT	7440-02-0, Nickel, uses RL: TM (Technical or engineering material use); USES (Uses) (soln. for electroless coating of fine nickel patterns)				

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269726

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int. Cl. ⁴	特許庁	特許庁	特許庁	特許庁
C23C 18/34	特許庁	特許庁	特許庁	特許庁
18/36	特許庁	特許庁	特許庁	特許庁
H05K 3/24	特許庁	特許庁	特許庁	特許庁

(21) 出願番号 特願平7-30789

(22) 出願日 平成7年(1995)3月30日

審査請求 未請求 請求項の範囲 3 FD (全4頁)

- (71) 出願人 000109327
上村工業株式会社
大阪府大阪市中央区道徳町3丁目2番6号
- (72) 発明者 内田 廣昭
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内
- (72) 発明者 木曾 康之
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内
- (72) 発明者 中村 孝之
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内
- (74) 代理人 弁護士 小島 康司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解ニッケルめっき液及びめっき方法

(57) 【要約】

【構成】 水溶性ニッケル塩、還元剤及び緩化剤を含む無電解ニッケルめっき液に、S-Zn複合結晶を有する化合物を添加することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【効果】 本発明の無電解ニッケルめっきを用いることにより、ファインパターンに対してめっきと蝕した場合には、パターン縁での腐食が生じにくく、またニッケルめっきによるブリードでショートする問題が解決されるものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性ニッケル塩、還元剤及び酸化剤を含有する無電解ニッケルめっき液に、S-S結合を有する化合物を添加することを特徴とする無電解ニッケルめっき液。

【請求項2】 S-S結合を有する化合物が、チオ酸塩、二チオン酸塩、ポリチオン酸塩又は二チオン酸塩である請求項1記載の無電解ニッケルめっき液。

【請求項3】 請求項1又は2記載のめっき液中に被めっき物を浸漬し、その被めっき物上に無電解ニッケルめっき皮膜を形成することを特徴とする無電解ニッケルめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ファインパターン性に優れた無電解ニッケルめっき液及びめっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 無電解ニッケルめっきは、その優れた特性から従来より多方面で用いられ、電子機器等にも広く適用されているが、近年の電子機器サイズからの要求には十分対応していない現状にある。

【0003】 即ち、電子機器に対する軽量化の要求は、それを構成する回路の高密度化を促進し、回路パターンはよりファイン（ファインパターン）になってきた。このため、従来の無電解めっき液をそのままのファインパターン上へのめっきに適用した場合、パターン間の縮小はめっき皮膜の腐蝕の発生を招き、パターン間（ピッチ）の狭小はめっき皮膜のはみ出しによる回路抵抗の減少、ブリッジによるショートの問題を引き起こしている。

ここで、腐蝕とは、回路線の断面から見て腐（ショルダー）のところにめっきが十分付かない、この露部分のめっき厚が腐蝕の面より月よりかなり低くなる現象をいう。なお、この原因は露部分に安定剤が過剰に付着してめっき析出を阻害するためと考えられる。また、はみ出しは、金属膜（田舎）をはみ出し、そのまわりにめっき皮膜が析出する現象をいう。これは、田舎のまわりにパラジウム塩（アクチベータ）で覆って析出するパラジウムイオンが無電解ニッケルめっき液中で還元されることで金属パラジウムとなり、これによって触媒性が生じるので、そこにニッケルが析出するために生じると考えられる。

【0004】 本発明は上記課題に起因したもので、パターン線での腐蝕の問題及びニッケルのはみ出しの問題を解決したファインパターン性に優れた無電解ニッケルめっき液及びめっき方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は、上

(2)

特開平8-269726

2

記習得を達成するための鋭意検討を行った結果、無電解ニッケルめっき液に対し、S-S結合を有する化合物、特にチオ酸塩、二チオン酸塩、ポリチオン酸塩、二チオン酸塩を添加することにより、意外に上述した腐蝕の問題、ニッケルのはみ出しの問題がなく、ブリッジによるショートの問題がなくなることを発見し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】 以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の無電解ニッケルめっき液は、水溶性ニッケル塩、還元剤、酸化剤を含有するものである。

【0007】 ここで、水溶性ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等が用いられ、その使用量は、0.01～1モル/L、特に0.05～0.2モル/Lとすることが好ましい。

【0008】 また、還元剤としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン等が用いられる。その使用量は、0.01～1モル/L、特に0.05～0.5モル/Lであることが好ましい。

【0009】 酸化剤としては、りん酸、こはく酸、乳酸、クエン酸などやそのナトリウム塩などのカルボン酸類、グリシン、アラニン、イミノジ酸、アルギニン、グルタミン酸等のアミノ酸類が用いられる。その使用量は、0.01～2モル/L、特に0.05～1モル/Lであることが好ましい。

【0010】 無電解ニッケルめっき液には、更に還元安定剤として水溶性有機の有機酸、硫黄化合物のチオジグリコール酸などを添加することがある。その添加量は、0.1～100mg/Lであることが好ましい。

【0011】 本発明においては、上記成分に加え、S-S結合を有する化合物を添加するもので、よりファインパターンにめっきを施した場合において、腐蝕の問題、ニッケルのはみ出しの問題が解消された無電解ニッケルめっき皮膜を形成することができる。

【0012】 この場合、上記硫黄結合を有する化合物としては、有機硫黄化合物でもよいが、無機硫黄化合物、特にチオ酸塩、二チオン酸塩、ポリチオン酸塩（例えば $\text{O}_3\text{S}-\text{S}-\text{O}_3\text{Na}$ において $n=1\sim4$ ）、二チオアミン酸が好ましい。なお、硫としてはナトリウム塩等の水溶性が好まれる。

【0013】 上記硫黄結合を有する化合物の添加量は、 $10\sim100\text{mg/L}$ 、特に $0.05\sim50\text{mg/L}$ であることが好ましい。 0.01mg/L より少ないと上述した本発明の目的が十分達成されず、 100mg/L より多いとめっきが全く付着しない現象が起る。

【0014】 本発明の無電解ニッケルめっき液のpHは4～7、特に4～6であることが好ましい。

【0015】 上記無電解ニッケルめっき液を用いてファインパターンなどに付する無電解ニッケルめっきを行う方法は前記に於てことができ、めっき液に被めっき物

3

(3)

特開平8-269726

を浸漬すればよい。酸めっき液の材質としては、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウムなどこれらの合金といった無電解パラジウムめっき皮膜の電析析出に融媒性のある金属を含有することができる。また、融媒性のない金属であれば、いよゆるガルバニッケイニレーションを行う(酸めっき液に対し還元析出が主になるまで電気を与える)か、又は上記融媒性のある金属のめっき皮膜を形成してからめっきを行えばよく、またガラス、セラミックス、プラスチック等、或いは上記融媒性のない金属などに付しては常法に従ってパラジウムなどの金属融媒性を付着させた後にめっきを行うことができる。この場合、めっき温度は40〜95度、特に60〜95度とすることが好ましく、また必要によりめっきに際して加熱を行うことができる。

【0016】

【発明の効果】本発明の無電解ニッケルのめっきを用いることにより、フリンパターンに付してめっきを施した場合において、パターン縁での腐蝕が生じにくく、またニッケルのはみ出しによるブリッジでショートする問題を解決されるものである。

【0017】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0018】【比較例1】

硫酸ニッケル 20 g/L
次亜リン酸ナトリウム 20 g/L
りんご酸 10 g/L
こはく酸ナトリウム 20 g/L
鉛イオン 1.0 mg/L
pH 4.6
温度 85度

【0019】【比較例2】

硫酸ニッケル 20 g/L
次亜リン酸ナトリウム 20 g/L
りんご酸 10 g/L
こはく酸ナトリウム 20 g/L
チオジリコール酸 10 mg/L
pH 4.6

*温度

【0020】【実施例1】

硫酸ニッケル 20 g/L
次亜リン酸ナトリウム 20 g/L
りんご酸 10 g/L
こはく酸ナトリウム 20 g/L
鉛イオン 1.0 mg/L
チオ硫酸ソーダ 1.0 mg/L
pH 4.6
温度 85度

【0021】【実施例2】

硫酸ニッケル 20 g/L
次亜リン酸ナトリウム 20 g/L
りんご酸 10 g/L
こはく酸ナトリウム 20 g/L
鉛イオン 1.0 mg/L
ニチオン酸ソーダ 5.0 mg/L
pH 4.6
温度 85度

20 【0022】【実施例3】

硫酸ニッケル 20 g/L
次亜リン酸ナトリウム 20 g/L
りんご酸 10 g/L
こはく酸ナトリウム 20 g/L
鉛イオン 1.0 mg/L
亜ニチオン酸ソーダ 9.0 mg/L
pH 4.6
温度 85度

【0023】次に、上記各めっき液を用い、Cu厚0.18μm、鍍銀50μm、スリット幅50μmのテストパターンに対し上記温度で無電解ニッケルめっきを行い、0.4mmのめっき皮膜を形成した。得られためっき皮膜に対しニッケルの巨細孔からのみ出し及びブリッジの有無を両側顕微鏡を用いたはみ出しで評価すると共に、上記パターンを切断し、その両端部の断面を实体顕微鏡で観察することにより腐蝕の有無を評価した。結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

	比較例			実施例		
	1	2	3	1	2	3
ニッケルのはみ出し	あり	あり	なし	なし	なし	なし
ブリッジ	あり	あり	なし	なし	なし	なし
腐蝕	あり	あり	なし	なし	なし	なし

(4)

特開平8-269726

フロントページの続き

(72)発明者 清水 浩一郎
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工
事株式会社中央研究所内

(72)発明者 藤 尚雄
大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工
事株式会社中央研究所内